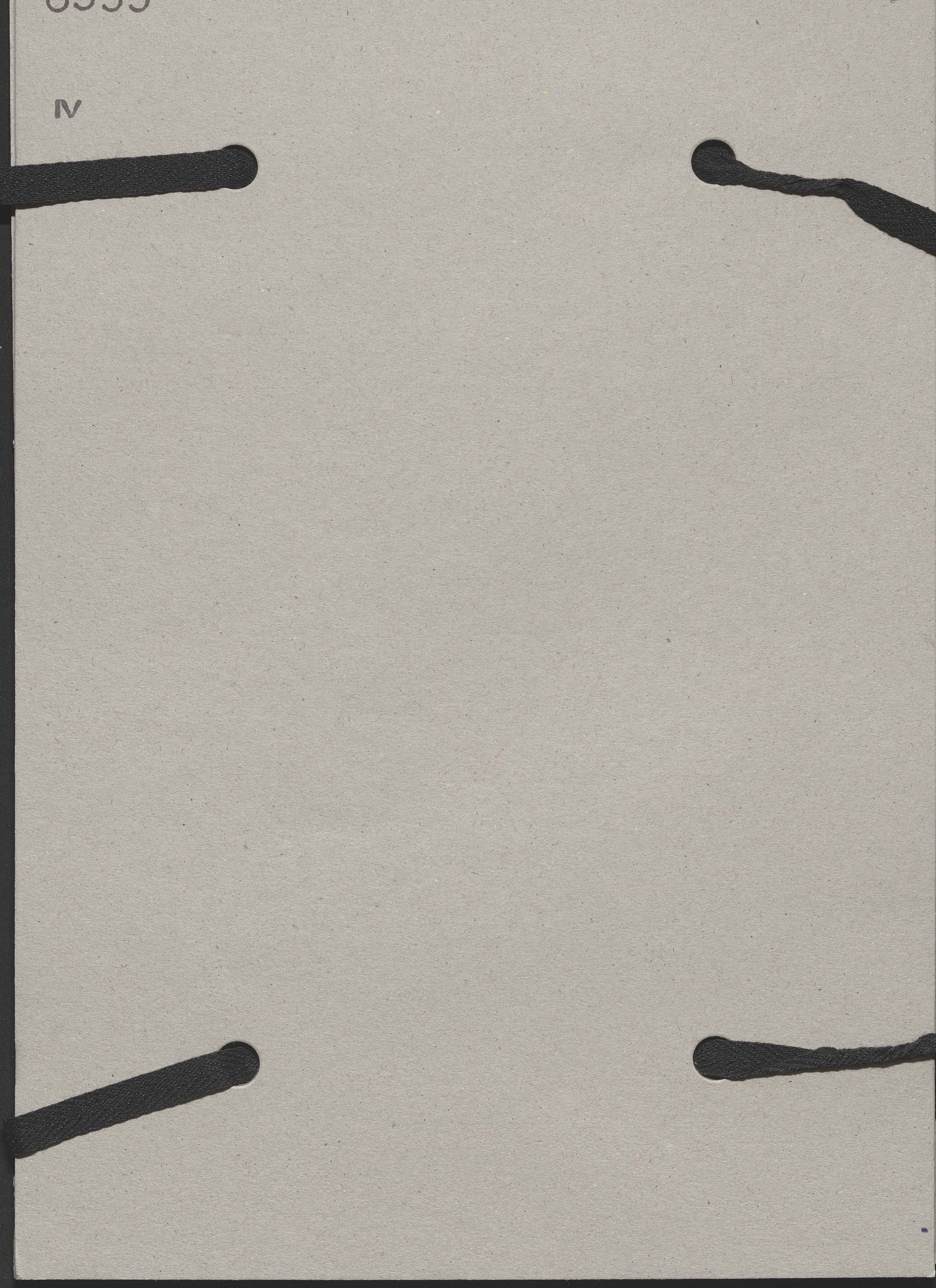
8999

IV



Natanson Wł.

La dissociation de la vapeur d'iode et sa fluorescence

odesłano kor.
Rkp. 4 III 1892

Sp. t. E do 28 [illegible]

Dysocjacja pary jodu i jej fluorescencja

~~A. Landau et Ed. Stenz~~

La dissociation de la vapeur d'iode et sa fluorescence.

Mémoire de MM. St. Landau et Ed. Stenz, présenté, dans la séance du ...... 1919, par M. Lad. Natanson m. t.

I. But de ce travail.

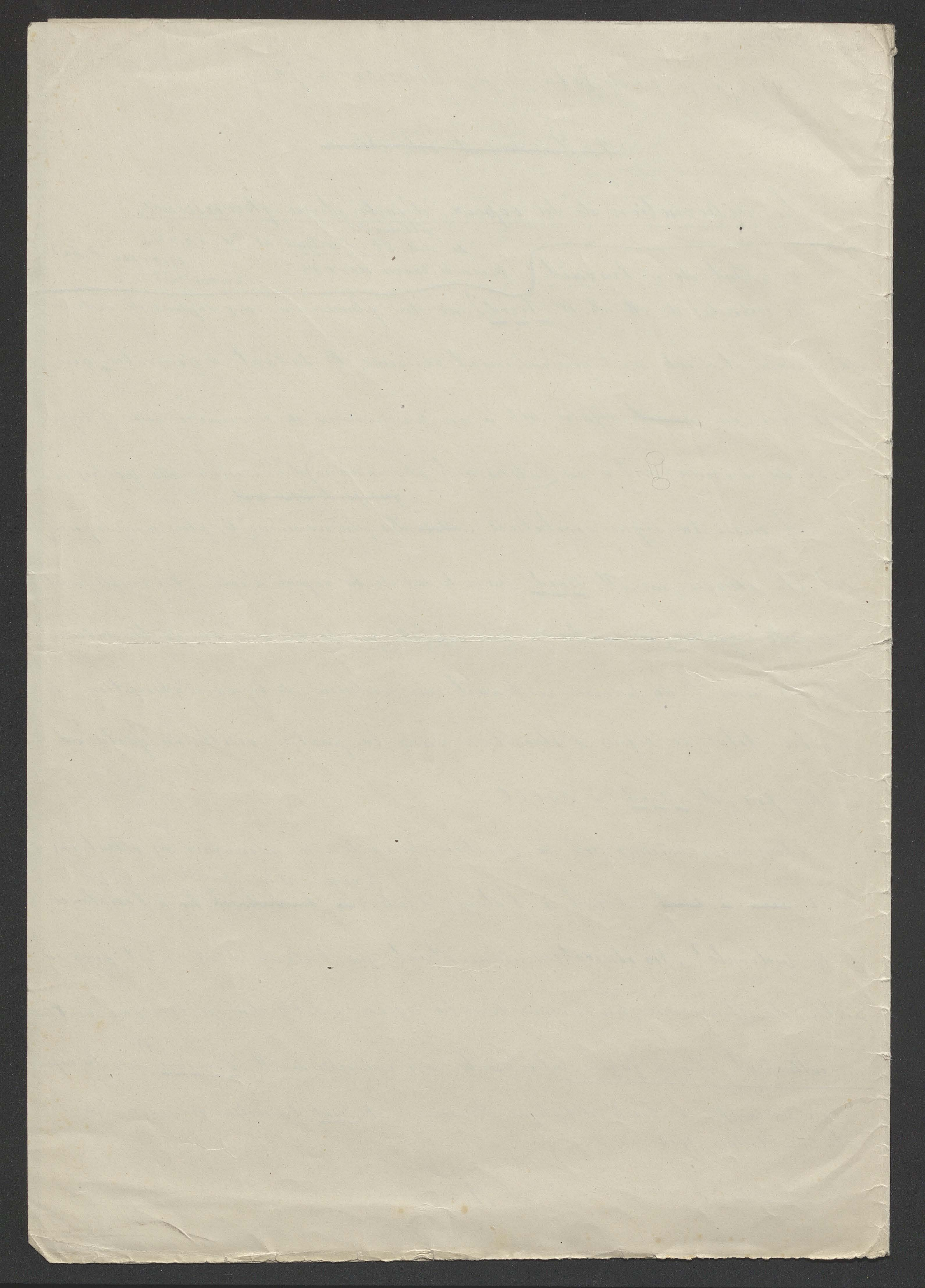
Les recherches de M. R. W. Wood[1] sur la fluorescence des vapeurs de sodium, de mercure et d'iode sont généralement connues. Ce savant a démontré que, dans ces cas, on ~~avait~~ affaire soit à un phénomène de résonance pure (ligne 2536 du mercure), soit à un intéressant phénomène d'émission des spectres ~~qui peut être cont~~ contenant aussi la ligne excitatrice. ~~Mais~~ Les phénomènes les plus compliqués ont été observés par M. Wood dans le cas de la vapeur d'iode. En employant une forte dispersion, on a trouvé par exemple que la région du spectre située entre les raies D du sodium contenait une centaine de lignes d'absorption; le nombre total de lignes d'absorption dans la partie visible du spectre ~~est~~ a été évalué par M. Wood à 35000.

Nous nous sommes posé la question suivante: le mécanisme des vibrations est-il ~~situé à l'int~~ inhérent à l'atome d'iode; ~~ou bien serait-il~~ ne serait-il lié plutôt ~~lié~~ à l'existence de la molécule? Nos observations démontrent que l'atome d'iode n'est guère capable de fluorescence, tout au moins dans la région visible du spectre; ces résultats se rattachent d'une façon intéressante aux recherches de M. Dunoyer[2] sur la vapeur

---

1) Voir par exemple le traité d'Optique Physique de M. Wood, traduction française, Paris, Gauthier-Villars, 1914.

2) L. Dunoyer. Le Radium, 1912, p. 177.



de sodium. Cet auteur a montré que la fluorescence de la vapeur de sodium chimiquement pur se réduit aux lignes D; il admet que les phénomènes compliqués qu'on y observe sont dûs à la combinaison des atomes de sodium avec des molécules étrangères. A ce point de vue on ne saurait admettre que l'atome de sodium fût aussi compliqué que le feraient croire les spectres de résonance obtenus par M. Wood.

Il paraîtrait à première vue que nos résultats auraient pu être prévus d'avance en s'appuyant sur le spectre d'absorption de la vapeur d'iode aux hautes températures. Cependant M. Konen[1], qui a effectué des observations très complètes sur les spectres d'émission et d'absorption de la vapeur d'iode, dit avoir observé que l'intensité du spectre d'absorption diminue aux températures élevées, mais il n'a jamais remarqué que ce spectre disparaisse totalement; il n'a pas pu observer un spectre d'absorption distinct appartenant à la vapeur d'iode dissociée. (l.c. p. 259)

Le plan de notre travail a été fort simple. Il s'agissait d'élever la température de la vapeur d'iode, maintenue à basse tension et d'observer la fluorescence dans ces conditions. On a alors à considérer trois facteurs qui peuvent exercer une influence sur le phénomène: agitation thermique des molécules; pression; dissociation. La pression restait constante dans la plupart de nos expériences; aux températures au dessous de 400°C, la dissociation étant pratiquement nulle, on pouvait observer l'effet de l'agitation thermique. A des températures plus élevées, les effets de l'agitation thermique et de la dissociation devaient se superposer; nous croyons, ainsi que nous l'expliquons dans la suite, qu'il sera possible de séparer expérimentalement les effets dûs à ces deux facteurs.

---

1) H. Konen. Über die Spectren des Jod. Ann. d. Physik, 65, 1898, p. 257.

II. Influence de la température; observations au dessous de 400°C.

MM. R. W. Wood et W. P. Speas[1] ont fait des recherches photométriques sur la fluorescence de la vapeur saturée d'iode entre −30° et +75°C. Dans ces expériences, la pression augmentait évidemment avec la température. Ils ont trouvé que l'intensité maxima de la fluorescence correspondait à la temp. de 20 − 25°C; à des températures plus élevées, la fluorescence devient rapidement plus faible; à 75°C, elle est à peine visible. Il est clair cependant que, dans ces expériences, la densité de la vapeur joue un rôle prépondérant. La lumière excitatrice ne peut pénétrer à travers une couche de vapeur très dense; d'ailleurs la lumière de la fluorescence est elle-même absorbée en passant par de la vapeur dense.

Lorsque nos expériences étaient déjà achevées, nous avons appris que M. Westphal[2] avait effectué des mesures sur l'influence de la température sur la fluorescence de la vapeur d'iode, en employant des pressions constantes. Les résultats obtenus par ce physicien ne paraissent point exempts de quelque incertitude; les nombres obtenus sont peu concordants, et M. Westphal n'attribue lui-même un sens défini qu'aux moyennes. Nos expériences dans le même intervalle de températures nous paraissant plus complètes et plus sûres,

---

1) Phil. Mag. 1914, t. XXVII, p. 531

2) Verhandlungen d. Deutschen Phys. Ges., 1914, p. 829

(Dans les conditions, dans lesquelles nous nous trouvions, il nous a été impossible pendant la guerre de suivre avec exactitude le courant des recherches scientifiques. Nous nous excusons par conséquent de n'avoir pas peut-être consulté tous les mémoires et travaux qui se rapportent au sujet de nos expériences.

(~~c'est pourquoi~~) nous en donnons ~~ci-dessous~~ ici une description.

~~Dans nos recherches~~ Nous avons eu soin de n'employer que des substances absolument pures au point de vue chimique. L'iode du commerce a été distillé deux fois dans le vide; dans la première distillation nous l'avions additionné de KJ. Les cristaux de la substance ont été introduits dans l'appareil de la manière suivante. Un petit ballon de forme appropriée (A, fig. 1) a été soudé à la pompe à mercure de Gaede ainsi que le montre la figure. Le tube en U sert à barrer le passage à la vapeur d'iode dans la pompe et à la vapeur de mercure dans l'appareil contenant l'iode. A cette fin il suffit de le plonger dans du CO_2 solide. La partie à boules C dont la longueur est de 25 centimètres ~~cm.~~ ~~contient à l'origine~~ reçoit les cristaux d'iode qui doivent servir à l'expérience. Le tube B sert de réservoir de la substance étudiée dans les expériences ~~déci~~ ~~sives~~ définitives. Les deux étranglements z_1 et z_2 permettent de séparer les différentes parties de l'appareil l'une de l'autre.

Fig. 1.

La pompe étant mise en marche, on chauffait fortement et avec soin toutes les parties de l'appareil, sauf la partie inférieure de C qui contenait l'iode. Les traces des substances volatiles qui auraient pu adhérer aux parois de verre ainsi qu'une ~~et une~~ partie de l'iode présent passaient par sublimation dans le tube en U. On chauffait l'appareil pendant une ou deux heures; ensuite on le séparait à la lampe en z_2 et l'on plongeait le tube B dans de l'acide carbonique solide. Le lendemain une quantité suffisante d'iode se trouvait dans la partie B et l'on pouvait ~~alors~~ séparer la partie à boules.

Parmi les diverses sortes de verre essayées, ~~est~~ le verre d'Iéna s'est montré relativement résistant (marque „durobax", signe rouge); ce verre a été employé dans nos expériences. ~~[illegible]~~ Dans la plupart des cas on plaçait le ballon A (fig. 1) contenant seulement la vapeur d'iode, dans le four; les cristaux se trouvaient dans la partie B, qui était placée dans un bain d'eau, à une température de 20° C environ. On employait un photomètre semblable à celui de MM. Wood et Speas (l. c., p. . . .), en y apportant cependant quelques petits perfectionnements. A travers les nicols on pouvait apercevoir un petit écran dont la teinte était la même que celle de la fluorescence d'iode; cet écran était éclairé soit par les rayons de la source excitatrice elle-même, soit à l'aide d'une petite lampe à incandescence; dans le deuxième cas on contrôlait l'énergie utilisée.

Pour exciter la fluorescence, on employait comme source de lumière une grande lampe à incandescence de 500 watts (lumière blanche, environ 1000 bougies) et une lampe à arc de mercure (construction de Cooper Hewitt, enveloppe de quartz). On sait que la fluorescence excitée par la lumière blanche est verte; la fluorescence excitée par les raies de mercure est d'un rouge orangé. Dans le deuxième cas il a fallu renoncer à éclairer l'écran servant de comparaison par les rayons de la source excitatrice, car la lumière de l'arc à mercure ne contient point de rouge.

On voit dans la fig. 2 la disposition des expériences ~~dispositif expérimental~~ que nous avons adoptée. Le

four électrique, suffisamment isolé, contient à l'intérieur des diaphragmes; le tube qui conduit au récipient des cristaux d'iode est recourbé de façon à ne pas être traversé par les rayons de lumière. Une des ouvertures est recouverte par une petite plaque mince de mica; Z_1 est une petite glace qui réfléchit la lumière vers l'écran servant de comparaison; Z_2 est un fragment de miroir du galvanomètre; il occupe la partie centrale du champ de vision. Cette disposition expérimentale rappelle dans une certaine mesure le photomètre bien connu de MM. Lummer et Brodhun.

fig. 2

Lorsque l'on employait la lampe à mercure, on chauffait le ballon avec la vapeur d'iode au moyen du gaz d'éclairage. Le four était aménagé de manière à permettre à l'image de l'arc de se former dans l'axe du ballon cylindrique qui contient la vapeur d'iode. On voit le dispositif dans la fig. 3. Le four à gaz était chauffé à l'aide d'un chalumeau à quatre flammes.

Fig. 3

La principale difficulté de nos mesures consistait dans le changement de la couleur de la vapeur chauffée. La fluorescence verte devient jaunâtre; la fluorescence rouge-orangée acquiert une nuance verdâtre. La vapeur refroidie revient aux couleurs primitives.

Le tableau I résume la marche d'une expérience et les résultats obtenus; il concerne la fluorescence rouge excitée par la lampe à mercure; la tempé-

rature a été mesurée à l'aide d'un (~~thermo-élément~~ couple) argent-constantan. Le tableau démontre que l'intensité de fluorescence diminue lorsque la température s'élève; ~~et~~ le phénomène est réversible. ~~augmente la température s'abaissant ensuite~~.

Tableau I

Influence de la température sur la fluorescence rouge de la vapeur saturée d'iode (pression 0.25 mm.)

Température °C	Angle de rot. de l'anal. α	Température °C	Angle de rot. de l'anal. α
↓ 36	30.°5	↓ 336	23.°5
35	30.4	328	25.5
35	30.8	313	25.6
35	30.8	310	24.4
78	29.5	305	25.5
112	28.0	260	27.1
152	28.3	234	25.9
172	27.5	198	27.3
206	26.4	178	26.9
226	26.4	152	28.5
240	27.3	134	29.1
246	27.3	114	28.6
256	26.1	102	29.4
259	26.1	90	27.5
278	26.5	74	29.6
298	25.1	62	29.5
312	25.9	46	29.3
318	24.0	42	31.3
322	24.4	42	29.5
338	25.0		
358	23.8		

En employant la lumière blanche on observe le même aspect du phénomène; c'est ce qui ressort de la fig. 4. Les observations faites en élevant la température y sont marquées par des points, correspondent aux observations faites pendant le refroidissement de la vapeur ~~correspondant~~ les croix.

fig. 4.

Il ~~serait~~ est ~~bien~~ possible que la diminution de l'intensité de la fluorescence

observée provienne au moins partiellement du changement de couleur. On connaît la difficulté qu'il y a à comparer des couleurs de différentes nuances.)

(Il n'est cependant point douteux que la fluorescence verte, aussi bien que le rayonnement rouge „de résonance", soient encore très intenses à 360° C; l'effet de la température n'est pas aussi prononcé que l'on serait tenté de le supposer[1])

Nous avons constaté ces faits aussi bien en employant la vapeur saturée qu'en faisant les observations sur la vapeur non saturée. Dans les deux cas l'influence de la température est la-même.

III Observations faites au dessus de 400° C.; influence de la dissociation.

La dissociation de la vapeur d'iode (dans ces dernières années) a été l'objet des recherches de MM. Bodenstein et Starck[2]. Les résultats des recherches de ces auteurs se traduisent par les formules suivantes. Si l'on désigne par p_J et p_{J_2} les pressions de la vapeur d'iode mono- et diatomique, par K une constante et par T la température absolue, on a sensiblement

---

1) Dans les „Fortschritte d. Physik" (1915, t. 2, p. 385) on trouve l'analyse d'un travail de M. Mc. Lennan (Proc. Roy. Society of London (A), 91, 1914, p. 23-29) sur la fluorescence de la vapeur d'iode excitée par la lumière ultraviolette. M. Mc. Lennan aurait trouvé que la fluorescence excitée par la lumière ultraviolette persistait même à 1000° C, le rayonnement de résonance disparaissant à 326° C. Nos observations sont en contradiction à ce résultat.

2) Gunnar Starck et Max Bodenstein. Zeitschr. f. Elektrochemie, 1910, t. 16, p. 961.

—

d'a

en

du

sa

cit

et

de

~~s~~

s

l

de

s

res

m

$$\frac{p_J^2}{p_{J_2}} = K' \quad \text{et} \quad \log K' = -\frac{7762}{T} + 1.75 \log T - 0.000416\, T + 0.422$$

— Cette formule, obtenue en s'appuyant sur le théorème thermodynamique de M. Nernst et d'ailleurs rentrant dans le cadre général de la théorie fondée par J. Willard Gibbs, est en accord avec l'expérience; nous l'avons adoptée ~~pour point de départ~~ dans le calcul du degré de dissociation de la vapeur d'iode. Nous avons opéré avec de la vapeur saturée d'iode, sous une pression constante de 0.25 mm. de mercure. La formule citée nous a permis de calculer la constante K' pour chaque température, ~~alors~~ on obtient alors aisément ~~la fraction x, donnant~~ le rapport x du nombre des molécules dissociées au nombre des molécules qui existeraient ~~dans~~ en dans les conditions données ~~s'il n'y avait point de~~ si la dissociation ne se produisait pas.

Température :	t =	500°C. ; 600° ; 700° ; 800° ; 900°
Fraction des mol. dissociées ($p = p_J + p_{J_2} = \frac{1}{4}$ mm.)	x =	0.1 ; 0.36 ; 0.76 ; 0.95 ; 0.99

La principale difficulté des observations faites à des températures élevées consiste en ce que le four ~~~~ ~~où l'on~~ dans lequel on a placé le ballon contenant la vapeur émet lui même de la lumière, lorsqu'on le chauffe au dessus de 500°C. Il devient impossible dès lors d'observer la fluorescence de la vapeur. Cependant une flamme de gaz ~~~~ suffisamment diluée d'air est assez pâle pour qu'on puisse observer la fluorescence après avoir placé le ballon, qui contient l'iode, dans la flamme même. Un grand bec de Méker était alimenté par le gaz d'éclairage que

l'on tirait des conduites à l'aide d'une pompe Saede à l'huile[1]. Un grand ballon de verre réduit les oscillations de la pression du gaz provoquées par ~~les pulsations~~ le jeu de la pompe. On peut régler la quantité d'air qu'aspire la flamme en adaptant à la partie inférieure un anneau mobile dans la direction ~~de haut en~~ bas. La flamme avait 25 cm. de longueur et 4 cm. de diamètre; ~~malgré que~~ ~~quoique~~ et cependant la pression du gaz dans les tuyaux de la canalisation ~~fut~~ ~~était~~ ~~très~~ était toujours faible.

L'appareil en quartz que nous employâmes était composé d'un petit ballon de 3.5 cm. de diamètre. Les cristaux d'iode se trouvaient dans un petit récipient latéral. On introduisait la substance dans l'appareil de la manière ~~qui a été déjà pré-cisé~~ décrite plus haut. On attachait le quartz au verre au moyen ~~de laque blanche~~ d'un ~~du~~ mastic blanc à craie; le ~~laque~~ mastic était protégé contre l'action de la vapeur d'iode. A cette fin on ~~mettait~~ introduisait de l'ouate d'amiante soigneusement lavée entre les tubes de quartz et de verre qui étaient d'un diamètre différent.

~~On faisait~~ L'expérience se faisait de la manière suivante. Le tube latéral contenant les cristaux était placé dans un bain de température convenable. On plaçait le petit ballon dans la flamme du bec Méker en l'éclairant d'un faisceau intense de lumière. La fluorescence disparaissait peu à peu. Le ballon semblait optiquement vide. On éloignait la flamme; peu à peu la fluorescence réapparaissait, d'abord faible ~~ment~~ ~~et ensuite~~ ensuite intense.

[1] Il est utile de pourvoir la pompe d'un tampon d'ouate afin de retenir les poussières fines de fer qui pourraient endommager l'appareil. Le bec Méker ainsi alimenté peut être employé avec avantage au lieu d'un chalumeau à soufflerie. Il donne une flamme plus grande et plus chaude.

[illegible]

La[illegible]

[illegible]

emp[illegible]

dig[illegible]

" de[illegible]

qu[illegible]

La[illegible]

de[illegible]

v[illegible]

b[illegible]

o[illegible]

m[illegible]

[illegible]

[illegible]

p[illegible]

o[illegible]

[illegible]

[illegible]

~~intensité~~. Nous avons répété ces expériences à des pressions de vapeur différentes. Lorsque la vapeur est suffisamment dense, on observe le phénomène connu d'émission de la lumière orangée par la vapeur. Les résultats sont les mêmes, soit qu'on emploie de la lumière blanche, soit de la lumière de l'arc à mercure. Les expériences indiquent que l'atome d'iode ne donne point de fluorescence verte et de rayonnement „de résonance": la température de la flamme dépasse 1000°C; à la pression de 1/4 mm.* qui régnait dans l'appareil, la vapeur d'iode est totalement dissociée.

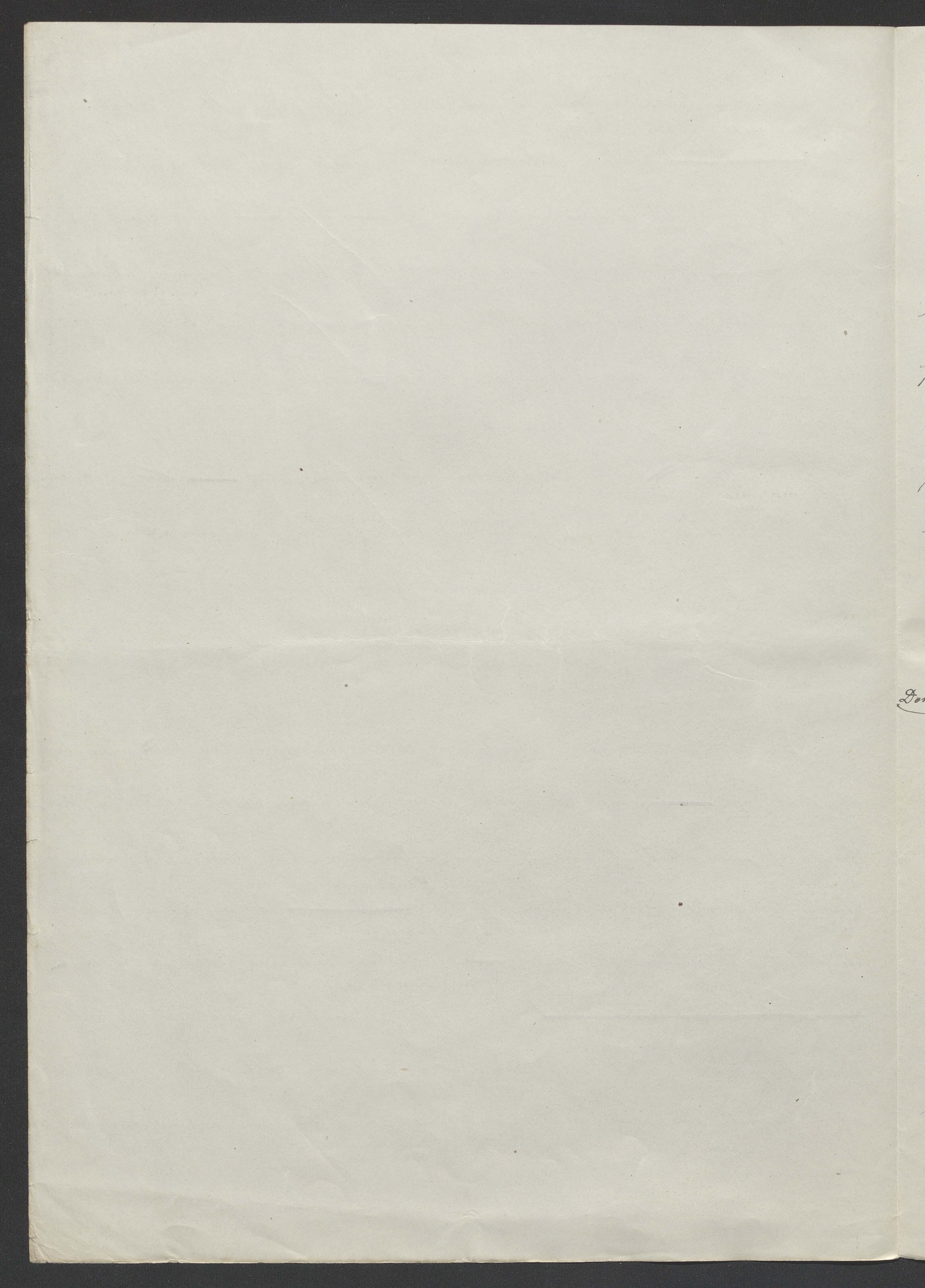
Il nous a paru intéressant de déterminer la température d'extinction de la fluorescence d'une façon précise. Dans ce but, nous employâmes un tuyau de fer de 70 centimètres de longueur et de 8 centimètres de diamètre. On installait ce tube verticalement et on plaçait dans sa partie inférieure la grande flamme du bec Méker. On couvrait le tuyau d'un morceau d'amiante pourvu d'une ouverture dont la grandeur pouvait être variée à volonté. On réglait de cette manière le tirage et avec lui la température dans les différentes parties du tuyau. La paroi du tuyau en fer n'émettait presque point de lumière quoiqu'on eût obtenu dans la partie moyenne près de l'axe une température de 800–900°C. La partie moyenne du tuyau ~~fut~~ était protégée extérieurement par une forte couche d'amiante. Quatre ouvertures y étaient pratiquées; deux de diamètre de 9 mm. pour le passage de la lumière; une grande fenêtre de 36 mm. de diamètre servait à l'observation de la fluorescence; elle était pratiquée un peu au dessus

des ouvertures ~~ci-dessus~~ plus haut mentionnées; la quatrième ouverture permettait d'introduire un ~~thermo élément~~ couple thermo-électrique platine-platine-rhodium. Les trois premières fenêtres étaient recouvertes de minces feuilles de mica. La soudure du ~~thermo élément~~ couple était placée très près de ~~la place~~ l'endroit du ballon de quartz d'où sortait la lumière. L'appareil contenant la vapeur d'iode et les cristaux était le même qu'auparavant, sauf les dimensions des tubes. Le tube contenant les cristaux d'iode était porté à une température constante de 20°C au moyen de l'eau courante.

On employait la lumière blanche émise par un petit ~~lampe~~ arc à charbon.

Dans ces conditions, nous avons pu nous convaincre que la fluorescence était encore très nette à la température de 700°C. On pouvait remarquer une faible lueur de fluorescence à une température de 780°C, lorsque la fraction des molécules dissociées s'élevait à 90%.

Ainsi la destruction de la fluorescence est liée à la dissociation. Voici une autre expérience qui paraît confirmer ce point de vue. La vapeur d'iode non saturée, chauffée à volume constant, est moins dissociée que la vapeur saturée chauffée à pression constante. Ceci paraît probable à priori, puisque une augmentation de la pression fait diminuer la dissociation. Nous avons séparé à la lampe le ballon contenant la vapeur d'iode du récipient latéral avec les cristaux d'iode qui pendant cette opération était porté à une température de 20°C. Après avoir soudé au ballon une baguette de quartz, on le plaçait dans le tuyau de fer. Dans ces conditions nous avons pu observer la fluorescence même à 825°C.



Après avoir fait l'expérience nous avons remarqué à la température ordinaire H que le petit ballon contenait des cristaux minuscules d'iode; cependant à cette température la vapeur devait être non saturée. L'excès d'iode a pu pénétrer dans le ballon d'une façon accidentelle; mais comme ~~l'~~ un excès d'iode a dû contribuer à diminuer le nombre de molécules dissociées, nos conclusions ne s'en trouvent ~~sont~~ pas modifiées.

Calculons le degré de dissociation de la vapeur d'iode non saturée, prise primitivement à la pression de 0.25 mm. et chauffée à volume constant; ~~nous~~ comparons ce nombre ~~le~~ à celui qui caractérise la dissociation à pression constante de 0.25 mm.

Température	500°	600°	700°	800°	900°C.
Proportion x des mol. dissoc. à press. const.	0.099;	0.36;	0.76;	0.95;	0.99
" " " " " volume "	0.06;	0.20;	0.47;	0.76;	0.90.

Donc, en ~~en conséquence~~ ~~En~~ se servant ~~par conséquent~~ de la vapeur non saturée à volume constant, on pourrait observer la fluorescence à des températures plus élevées qu'en employant la vapeur saturée à pression constante. Nous nous proposons prochainement d'aborder la vérification expérimentale de cette question.

IV. Conclusions

A. Une élévation de température n'exerce ~~pas une~~ aucune influence très prononcée sur la fluorescence de la vapeur d'iode; nous avons observé la fluorescence au-dessus de 800°C.

B. La dissociation détruit la fluorescence et les spectres de résonance. Le

mécanisme de l'émission, correspondant aux milliers de lignes d'absorption de la partie visible du spectre appartient non pas à l'atome mais à la molécule d'iode.

~~Il faut donc croire~~ Ainsi il est légitime de supposer que la structure de l'atome ~~doit être~~ est relativement simple.

Nos idées sont ~~d'accord~~ ~~un~~ en accord ~~parfait~~ avec ~~les~~ d'autres recherches dans le même domaine. En effet, la vapeur de mercure, étant monoatomique, présente un spectre de résonance très simple. Les phénomènes compliqués des spectres de résonance que M. Wood a observés dans la vapeur de sodium sont dus, d'après M. Dunoyer, ~~aux~~ à des impuretés; la vapeur de sodium pure ne donne que les raies D.

— . —

M. ~~le prof.~~ J. de Kowalski a bien voulu nous prêter certains appareils employés dans cette recherche; ~~nos~~ d'autres collègues ~~des différents laboratoires de physique de Varsovie~~ nous ont obligeamment permis de profiter des ressources de leurs laboratoires. Qu'il nous soit permis d'exprimer ~~ici~~ à ces Messieurs nos sincères remerciements.

~~Une partie des frais de ce travail a été couverte par une subvention~~ Le gracieux concours de la fondation Mianowski nous a permis de subvenir aux frais de ce travail.

Laboratoire de Physique de l'École Gouvernementale
de Construction des Machines et d'Électrotechnique fondée
par H. Wawelberg et S. Rotwand, à Varsovie.

